

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 5969

PARIS

Articles principaux recouvrant en partie la

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Pierre RÉMY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHOSPHATES DE FER
ET DE CHROME TRIVALENTS.

Soutenue le 2 juillet 1971, devant la Commission d'examen.

MM. SOUCHAY	<i>Président.</i>
LEFEBVRE	} <i>Examineurs.</i>
BOULLÉ	

IMPRIMERIE DURAND
28-LUISANT

—
1972

PARUS

N° 347. — Phosphates condensés cristallisés de chrome et de fer trivalents,

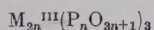
par Pierre RÉMY (*) et André BOULLÉ.

(Laboratoire de chimie de l'École des Mines de Paris, associé au CNRS,
60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6^e.)

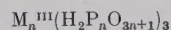
(Manuscrit reçu le 21.12.71.)

Préparation d'un ensemble de méta- et polyphosphates de chrome et d'un triphosphate de fer. Description des cristaux; identification par les diagrammes X à partir desquels les principales distances réticulaires sont calculées. Évolution thermique et filiation entre ces différents composés.

L'étude comparative des polyphosphates et des tétramétaphosphates de formules :



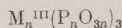
$n = 2$ diphosphate



(*) Dans ce mémoire et le suivant sont présentés les principaux résultats de la thèse de Doctorat d'État de M. Pierre RÉMY soutenue le 1^{er} juillet 1971, enregistrée au CNRS sous le n° AO 5969.

$n \geq 3$ triphosphate et polyphosphates à longues chaînes soit pour le triphosphate $M_3^{III}(H_2P_3O_{10})_3$ ou $M^{III}H_2P_3O_{10}$ et pour les grandes valeurs de n , en négligeant les groupe-

ments en bout de chaîne $M^{III}(PO_3)_3$



$n = 4$ tétramétaphosphate cyclique

déjà effectuée au laboratoire sur les composés de l'aluminium et du fer trivalent (1) a été poursuivie sur les phosphates de chrome (2).

Notre exposé comprendra :

- 1° un rappel des travaux antérieurs,
- 2° la description des méthodes de préparation et l'identification des composés cristallisés,
- 3° l'étude de leur évolution thermique.

I. — Travaux antérieurs.

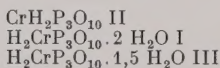
Avant que nous n'entreprenions cette étude, les phosphates condensés cristallisés de chrome n'avaient fait l'objet que de quelques publications. Les triphosphates n'étaient pas connus.

HAUTEFEUILLE et MARGOTTET (3) ont probablement préparé $Cr(PO_3)_3$ variété « C » (formation de cristaux maclés) en attaquant à chaud de l'oxyde de chrome trivalent par l'acide phosphorique. Cette variété a été obtenue par E. THILO et I. GRUNZE (4) en chauffant vers 400-500 °C, soit de l'oxyde de chrome, soit un sel de chrome III volatil avec un excès d'acide phosphorique; ils ont admis pour ce composé une structure de polyphosphate en longues chaînes par suite de son isomorphisme avec $Fe(PO_3)_3C$, pour lequel ils avaient pu effectuer l'analyse chromatographique.

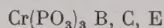
II. — Préparation et identification des espèces cristallisées.

Les phosphates (pour la plupart nouveaux) que nous avons obtenus sont :

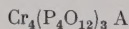
— les triphosphates



— les polyphosphates (à longues chaînes)



— le tétramétaphosphate



les désignations des différentes variétés rappellent l'isomorphisme avec les composés correspondants d'aluminium et de fer.

A cette liste nous ajoutons le triphosphate de fer $H_2FeP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III; qui complète l'ensemble des phosphates de fer isolés par THILO (4) et au laboratoire par P. REMY et F. D'YVOIRE (5).

Remarque. — Nous écrivons $H_2MP_3O_{10} \cdot yH_2O$ les variétés I et III de triphosphate pour mettre en évidence la mobilité des atomes H de constitution qui sont échangeables par différents cations (7), alors que le triphosphate anhydre ne possède pas cette propriété.

A. — Mode opératoire.

1° Phosphates de chrome.

On prépare des mélanges de solutions aqueuses de $CrCl_3$ et de H_3PO_4 dont la composition est fixée par la valeur du rapport $R = \frac{P_2O_5}{M_2^{III}O_3} \cdot 4 < R < 8$.

Ces mélanges sont d'abord évaporés à 100 °C jusqu'à disparition des ions chlore; les liquides visqueux verts ainsi obtenus sont alors chauffés à une température θ comprise entre 230 et 800° dans des capsules ou des nacelles en platine. La température θ de régulation peut être atteinte progressivement ou au contraire très rapidement (il y a alors des risques de projection).

Les solutions sont souvent ensemencées avant le chauffage avec les cristaux du composé désiré ou avec ceux d'un sel isomorphe; ils sont broyés, mis en suspension dans une ou deux gouttes d'eau et introduits dans la solution que l'on agite pour réaliser une répartition homogène des germes.

Les phosphates recueillis en fin de chauffage sont insolubles dans l'eau : on peut par lavage les séparer du résidu très acide qui n'a pas cristallisé; après isolement le lavage est poursuivi et le séchage a lieu sur P_2O_5 à la température ordinaire.

Nous donnons maintenant les conditions précises de préparations des différents composés et nous indiquons les difficultés rencontrées pour obtenir des espèces pures :

— $CrH_2P_3O_{10}$ II : $\theta = 270$ °C, $R = 8$, 3 jours $< t < 4$ jours, ensemencement avec $MH_2P_3O_{10}$ II ($M = Al, Fe, Cr$) : il peut se former $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I et $H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III, qui sont éliminés par lavages à KOH et HCl concentrés à ~ 100 °C (le lavage n'altère pas le résidu de $CrH_2P_3O_{10}$ II non dissous).

— $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I : $250^\circ < \theta < 270$ °C, $R = 6$, 2 jours $< t < 4$ jours; l'ensemencement de la solution n'est pas toujours indispensable; l'impureté possible est $H_2CrP_3O_{21} \cdot 1,5 H_2O$ III.

— $H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III : $230^\circ < \theta < 270$ °C; $6 < R < 8$, 3 jours $< t < 4$ jours; ensemencement par $H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III; il apparaît également $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I que l'on sépare par tamisage du produit très sec (les cristaux de la forme III sont en général plus gros que ceux de la forme I).

— $Cr_4(P_4O_{12})_3$ A : $500^\circ < \theta < 800$ °C; $4 < R < 8$; $10' < t < 1/2$ h; les solutions sont ensemencées; $Cr(PO_3)_3C$ est parfois décelé.

— $Cr(PO_3)_3$ B : $600^\circ < \theta < 700$ °C; $4 < R < 8$; $10' < t < 1/2$ h la montée progressive en température semble favoriser sa formation; il est purifié par lavages à NaOH et HCl concentrés et chauds pour éliminer $Cr(PO_3)_3C$ éventuellement présent (les cristaux les plus petits disparaissent les premiers, le lavage n'altère pas le résidu non dissous).

— $Cr(PO_3)_3C$: $\theta = 800$ °C; $4 < R < 8$; $15' < t < \text{plusieurs heures}$.

— $Cr(PO_3)_3E$: $600^\circ < \theta < 650$ °C; $6 < R < 8$; $1 \text{ h} < t < 2 \text{ h}$; ensemencement préalable; $Cr(PO_3)_3C$ accompagne souvent la variété E.

2° Triphosphate de fer.

La préparation des phosphates de fer a été décrite antérieurement (5, 6) : elle est comparable à celle des phosphates de chrome; la température θ et le temps t de chauffage sont en général inférieures à ceux qui sont indiqués dans le cas du chrome. Pour le triphosphate : $H_2FeP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III les conditions sont les suivantes : $200^\circ < \theta < 220$ °C; $6 < R < 8$; 1 jour $< t < 2$ jours; ensemencement par $H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III. Les impuretés : $FeH_2P_3O_{10}$ II et $H_2FeP_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I sont éliminées par décantation fractionnée dans l'eau; en effet les cristaux de $FeH_2P_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III ont des caractéristiques physiques (voir ci-dessous B) qui leur permettent de rester facilement en suspension dans un liquide.

B. — Descriptions des cristaux.

1° Triphosphates.

Composé	Description des cristaux	Analyse	
		$\frac{P_2O_5}{M_2^{III}O_3}$	$\frac{H_2O}{M_2^{III}O_3}$
$CrH_2P_3O_{10} II$	Poudre verte: lorsque les cristaux sont parallèles au plan de la préparation ils ont l'apparence de losanges à extinction droite et allongement négatif, ils présentent parfois des faces courbes $8\mu < d < 100\mu$.	3,0 (3)	2,81 (2)
$H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O I$	Poudre verte pâle: lamelles de forme rectangulaire ayant 2 côtés opposés courbes et convexes — extinction droite; allongement généralement négatif (n_p perpendiculaire aux côtés rectilignes), $10\mu < d < 150\mu$.	3,13 (3)	6,16 (6)
$H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O III$	Poudre verte brillante: lamelles à extinction oblique. Dans le plan de la préparation elles ont la forme de parallélogrammes dont 2 côtés opposés seraient courbes et convexes, $100\mu < d < 300\mu$.	3,02 (3)	5,25 (5)
$H_2FeP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O III$	Poudre blanche légèrement rosée: les cristaux changent de forme avec la nature du milieu dans lequel on les met en suspension sans altération. Dans un acide dilué ou dans une solution aqueuse d'un sel on a des aiguilles ($100\mu < l < 150\mu$). à extinction oblique, dans l'eau distillée on a des feuillets ou plaques très minces. On peut voir les aiguilles se déplier ou se refermer comme des éventails.	(3)	(5)

2° Phosphates condensés anhydres.

Composé	Description des cristaux	Analyse P_2O_5/Cr_2O_3
$Cr_4(P_4O_{12})_3 A$	Poudre verte: cubes (leurs sommets mal définis leur donnent des allures de sphères), pas de biréfringence, $5\mu < d < 50\mu$.	(3)
$Cr(PO_3)_3 B$	Poudre verte: plaques qui ont l'apparence de losanges dont les angles sont voisins de 60 et 120°, extinction droite, allongement négatif, $d < 50\mu$.	(3)
$Cr(PO_3)_3 C$	Poudre verte: prismes clinorhombiques maclés ou sphérules, $10\mu < d < 60\mu$.	3,16 (3)
$Cr(PO_3)_3 E$	Poudre verte: prismes hexagonaux, uniaxes, positifs, $5\mu < d < 50\mu$.	3,23 (3)

Pour ces deux tableaux les chiffres entre parenthèses correspondent aux valeurs théoriques des rapports $\frac{P_2O_5}{M_2^{III}O_3}$ ou $\frac{H_2O}{M_2^{III}O_3}$ (dans le cas de $CrH_2P_3O_{10} II$ la différence anormale entre les valeurs mesurée et théorique de $\frac{H_2O}{Cr_2O_3}$ sera expliquée au paragraphe III.B 1° a).

C. — Analyse radiocristallographique
(voir également en annexe pour les différents composés, la liste des distances réticulaires).

Les triphosphates $CrH_2P_3O_{10} II$ et $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O I$, le tétramétaphosphate $Cr_4(P_4O_{12})_3 A$ et les polyphosphates

Tableau des paramètres.

$Cr_4(P_4O_{12})_3 A$ cubique	$Cr(PO_3)_3 E$ hexagonal
$a = 13,912 \pm 0,003 \text{ \AA}$ $d_{cal} = 2,850$ $N = 16$	$a = 11,017 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $c = 9,381 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c/a = 0,851 \pm 0,001$ $d_{cal} = 2,919$ $N = 6$

N = nombre de groupements $Cr(PO_3)_3$ par maille.

à longues chaînes $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3\text{B}$ et E sont isomorphes des phosphates correspondants d'aluminium et de fer déjà décrits (6, 8). Les deux triphosphates $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III et $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III sont également isomorphes.

$\text{Cr}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{A}$ est cubique.

$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3\text{E}$ est hexagonal comme $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{E}$ alors que $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3\text{E}$ n'est que pseudo-hexagonal (6).

La détermination des paramètres de $\text{Cr}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{A}$ et de $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3\text{E}$ est faite à partir des diagrammes X de poudre. La densité est calculée à partir des paramètres et de N.

DIAGRAMMES DE RAYONS X
DES TRIPHOSPHATES DE $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$.

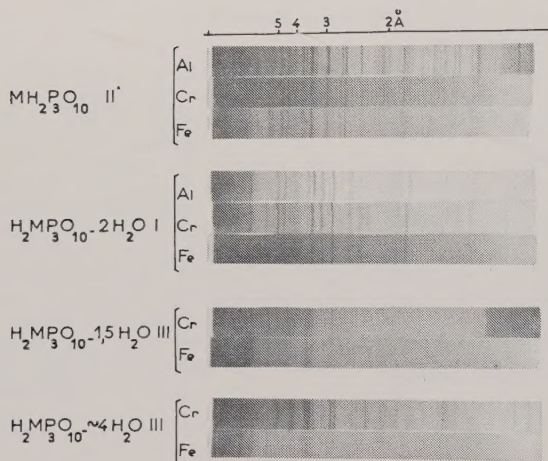


Planche I.

DIAGRAMMES DE RAYONS X
DES TETRAMETAPHOSPHATES ET DES
POLYPHOSPHATES (à longues chaînes)
(B,C,E) DE $\text{M}^{III} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$.

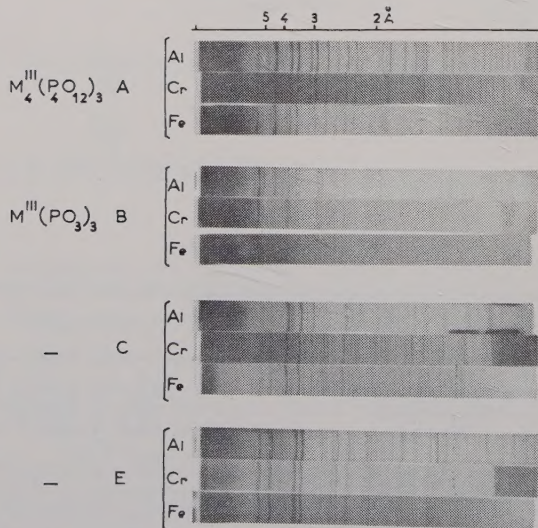


Planche II.

III. — Propriétés chimiques et évolution thermique.

A. — Résistance aux agents chimiques.

1° Phosphates de chrome.

Les poly- et métaphosphates de chrome cristallisés ne s'altèrent pas à l'air humide; tous sont insolubles dans l'eau; l'hydrolyse à 100° est lente de même qu'en présence des acides et des bases en solution N à 20°; si les solutions sont concentrées et chaudes la dégradation est beaucoup plus rapide.

2° Triphosphate de fer.

Le triphosphate de fer $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III est insoluble dans l'eau mais il est beaucoup plus sensible à l'hydrolyse que les phosphates de chrome; néanmoins son attaque par NaOH ou Na_2S en solution 0,1 < N < 0,5 à $\theta \sim 0^\circ\text{C}$ ne provoque pas une hydrolyse notable surtout si après filtration du précipité formé (hydroxyde ou sulfure), la solution est amenée à pH 7. C'est sur cette solution que l'on peut effectuer l'analyse chromatographique et donc déterminer la nature de l'anion. On admet que pour les sels isomorphes d'aluminium et de chrome, l'anion est le même.

B. — Évolution thermique.

Elle a été suivie par ATG réalisée avec une loi de chauffe linéaire (150° C/h) ou en chauffages isothermes; la masse m de la prise d'essai est telle que $200 < m < 500 \text{ mg}$.

1° Phosphates de chrome.

a) $\text{CrH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ II.

Les enregistrements ont été effectués pour divers échantillons; l'allure des courbes présente de légères différences mais la pureté de E_1 est moins garantie que celle de E_2 .

L'eau est éliminée progressivement en une seule étape de 500 à 800° (fig. 1); la perte de poids est supérieure à la valeur théorique 8,8 % au lieu de 6,23; la même observation a déjà été faite sur les phosphates de fer et d'aluminium (6); la différence aurait pour origine un excès d'acide phosphorique non éliminé lors du lavage.

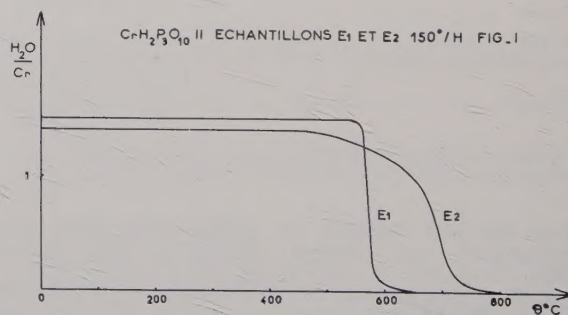


Fig. 1.

Les produits trempés à 800° ont des spectres X qui correspondent à $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3\text{B}$ polyphosphate à longues chaînes; lors de l'examen au microscope polarisant du passage du tri- au polyphosphate, on observe qu'à des cristaux initiaux, accolés mais orientés dans des directions quelconques, correspondent après décomposition une direc-

tion d'extinction unique. Si la transformation ne s'effectue pas comme dans le cas de l'aluminium par l'intermédiaire d'une phase amorphe on peut envisager ainsi qu'il a été fait pour le passage de $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ II $\rightarrow$ $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ C (6) l'existence transitoire d'un état désordonné précédent la cristallisation du polyphosphate « B ».

b) $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ I.

La pyrolyse (fig. 2) se traduit par une perte d'eau en trois étapes distinctes suivie par une transformation des phases anhydres sans variation de masse.

— 100-160 °C, élimination de l'eau de cristallisation (2 molécules). Le phosphate anhydre $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10}$ I, stable jusqu'à 450°, n'est identifiable qu'après avoir été chauffé à plus haute température (450-550°) sinon il se rehydrate très rapidement à l'air, à l'ambiante, pour redonner le triphosphate de départ $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ I.

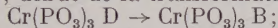
— 450-550 °C début du dégagement de l'eau de constitution : 0,2 à 0,5 H_2O suivant les échantillons. Les spectres X des produits trempés dans cet intervalle de température indiquent la présence de :

$\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10}$ I identifié grâce à son isomorphisme avec $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ I (6).

$\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ I qui résulte de la réhydratation partielle inévitable du triphosphate anhydre au contact de l'air; réhydratation d'autant moins rapide que le composé a été chauffé plus près de 550 °C.

— 550-700 °C départ de l'eau de constitution restante : 0,5 à 0,8 H_2O ; $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10}$ I se transforme progressivement en $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ D polyphosphate à longues chaînes de structure comparable à celles des phosphates connus $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ D $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$ (6). Mais la cristallisation de ce composé est médiocre d'après les spectres X et son isomorphisme avec les deux derniers phosphates cités n'est peut-être qu'approché.

— 700-900 °C; début de la transformation :



à 900 °C on a encore un mélange dans lequel la proportion de $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ D est importante (~ 50 %). L'examen au microscope des produits trempés à 800 et 900 °C montre que la forme des cristaux du triphosphate initial est conservée mais qu'il n'y a plus d'extinction définie.

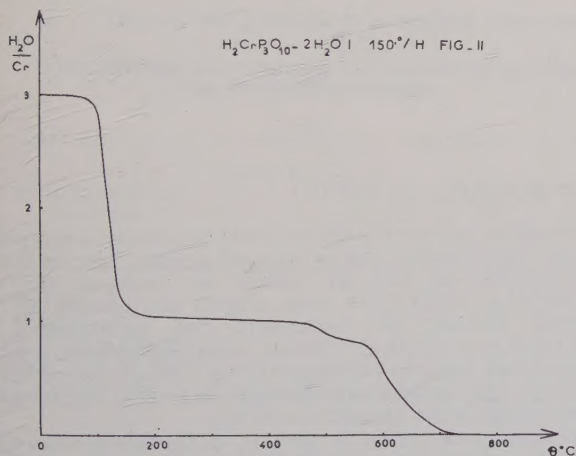


Fig. 2.

c) $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III.

La pyrolyse (fig. 3) se traduit par une perte d'eau en deux étapes (qui se décomposent chacune en 2 demi-

étapes) suivie par une transformation de phases anhydres, sans variation de masse.

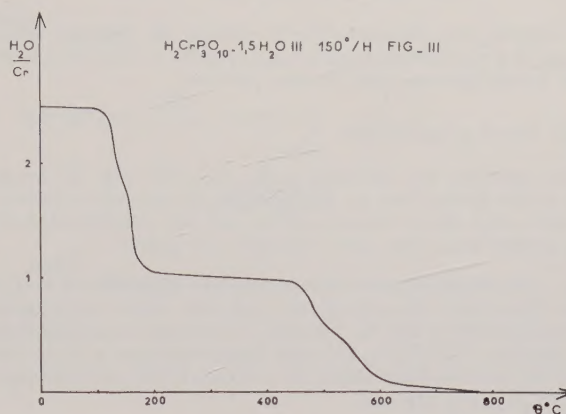


Fig. 3.

— 110-180 °C : élimination de l'eau de cristallisation : 1,5 H_2O . La courbe d'ATG présente souvent une inflexion vers 140°; on peut estimer les pertes à 0,5 H_2O et 1 H_2O respectivement avant et après cette température. Le phosphate anhydre $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10}$ III correspond au palier qui s'étend de 180 à 450°, il n'a pu être identifié par son spectre X par suite de sa réhydratation trop rapide à l'air qui donne $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III.

— 450-650 °C : décomposition du triphosphate avec départ de l'eau de constitution en 2 demi-étapes, — pas toujours très distinctes suivant les échantillons — environ 0,3 H_2O avant ~ 490 °C; 0,7 H_2O après ~ 490 °C.

— 650-800 °C : les produits trempés sont constitués de mélanges de phosphates inconnus difficilement identifiables; les spectres X peu intenses présentent un enchevêtrement de raies fines et de raies floues. Cependant on peut noter (surtout après maintien à 800°) la présence en proportion notable d'un composé cristallisé nouveau que nous désignons par $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ F, il est isomorphe d'un sel de fer également nouveau dont nous parlerons plus loin (§ III.B.2°).

Les mélanges précédents obtenus à 800° ont été chauffés à température constante :

— $\theta = 1\ 050$ °C, $t \sim 1$ h, on obtient $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ B (~ 50 %) et $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ F (~ 50 %).

— $1\ 100^\circ < \theta < 1\ 150$ °C, $t \sim 1$ h, on recueille $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ C (~ 70 %) et un ou plusieurs autres composés non identifiés (~ 30 %).

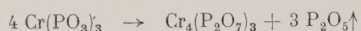
d) $\text{Cr}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ A, $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ B et E.

Le chauffage isotherme de ces trois composés à $1\ 050^\circ < \theta < 1\ 100$ °C pendant quelques heures donne $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ C qui cristallise dans ce cas sous forme de sphérules, $10\ \mu < d < 60\ \mu$.

e) $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ C.

Le chauffage isotherme à $\theta = 1\ 330^\circ$ pendant environ 1 h de $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ C provoque sa décomposition avec formation de pyrophosphate $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (nouveau) identifié grâce à son isomorphisme avec $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (9, 6), cependant on observe sur les spectres X du pyrophosphate de chrome le dédoublement de plusieurs raies; la structure type des composés $\text{M}_4^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ serait susceptible de légères variations.

La réaction de décomposition peut s'écrire :



on observe un changement de couleur du vert au brun-rouge. Au microscope $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ apparaît à l'état de masses très birefringentes sans formes précises.

2° Triphosphate de fer.

La pyrolyse de $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III (fig. 4) donne lieu à une perte d'eau en deux étapes (la seconde se décomposant en 2 demi-étapes) suivie par des transformations des phases anhydres sans variation de masse.

— 100-180 °C départ de l'eau de cristallisation : 1,5 H_2O avec formation du phosphate anhydre dont le domaine s'étend de 180 à 380 °C. Comme le composé correspondant de chrome, $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ III très hygroscopique n'a pu être identifié par son diagramme X, il donne à l'air, à l'ambiante $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III.

— 380-550 °C : décomposition avec perte de la molécule d'eau de constitution en 2 demi-étapes situées de part et d'autre de ~ 430° et sensiblement équivalentes.

— 550-800 °C : on observe d'après les diagrammes X la présence de polyphosphate $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ B déjà décrit (6) (~ 75 %), et du composé nouveau $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ F (~ 20 %) dont nous avons mentionné l'existence (§ III.B.1° c), et parfois de faibles quantités (~ 5 %) de $\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ A, tétramétaphosphate ferrique connu (6).

A 900° seul subsiste le polyphosphate $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ C (3, 4, 6).

Un produit trempé à 800° et contenant très peu de tétramétaphosphate a été recuit 2 h à la même température : il se transforme alors en $\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ A (~ 90 %) accompagné de $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ C (~ 10 %), les chauffages successifs montrent la filiation poly B → tétraméta A → poly C c'est-à-dire qu'il y a coupure des chaînes « B » pour former les cycles à 8 chaînons « A » lesquels s'ouvrent pour donner les chaînes « C ».

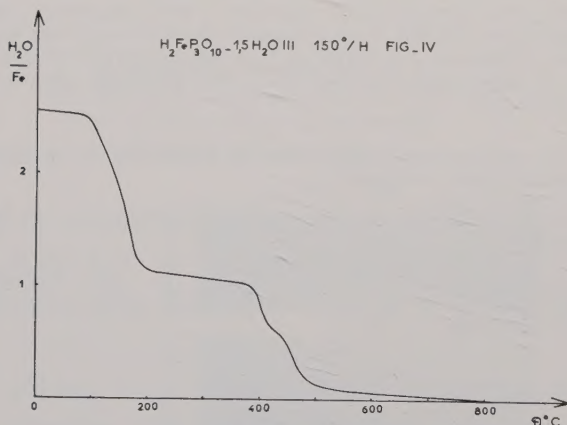


Fig. 4.

C. — Évolution à l'air.

1° $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10}$ I.

Nous avons signalé que ce composé fixait rapidement l'humidité de l'air et donnait l'hydrate initial $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ I. Comme cela a déjà été remarqué pour $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ I (6), une raie des diagrammes X reste en position fixe lors de la déshydratation par chauffage ou réhydratation à l'ambiante; l'introduction ou le départ des molécules d'eau ne provoquerait une déformation du réseau que dans certaines directions. Si par ailleurs, on

tient compte de la forme des cristaux (observés au microscope binoculaire), on peut envisager pour $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ I comme pour le triphosphate isomorphe d'aluminium, une structure lamellaire permettant la mobilité des molécules d'eau sans destruction totale de l'édifice cristallin.

2° $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III.

Ce composé obtenu après séchage à la température ambiante, en présence de P_2O_5 , fixe de l'eau au contact de l'air et donne en quelques heures $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot \sim 4\text{H}_2\text{O}$ III (fig. 5). L'eau ainsi fixée (2,5 H_2O) est faiblement liée au réseau; après séchage sur P_2O_5 à la température ambiante le produit retrouve sensiblement la composition et le spectre X de l'hydrate initial. Les diagrammes X de divers échantillons de $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot \sim 4\text{H}_2\text{O}$ III présentent de légères différences qui doivent correspondre à de faibles variations de la teneur en eau; ils montrent également que la structure de ce composé conserve une parenté avec celle de $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III.

Ces deux observations font que l'interprétation des diagrammes X des produits à des taux d'hydratation intermédiaire est difficile; ces produits ne peuvent être considérés a priori comme de simples mélanges.

Lors d'une préparation du triphosphate, nous avons examiné un échantillon simplement essoré; son diagramme X est celui du tétrahydrate.

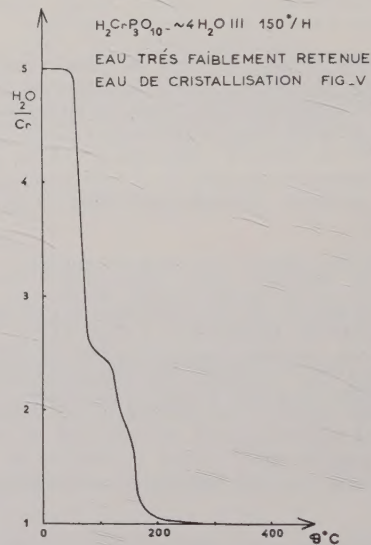


Fig. 5.

3° $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III.

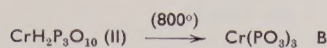
De même que pour le triphosphate de chrome isomorphe, nous avons constaté que ce composé pouvait fixer de l'eau au contact de l'air et donner en quelques heures $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot \sim 4\text{H}_2\text{O}$ III mais d'après son spectre X ce nouvel hydrate ne correspond pas exactement à $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot \sim 4\text{H}_2\text{O}$ III obtenu dans les mêmes conditions. L'eau fixée est faiblement liée au réseau; par séchage sur P_2O_5 à la température ambiante, le produit retrouve sa composition et sa structure initiales;

Contrairement au sel de chrome, la fixation de l'eau au-delà des 4 H_2O par molécule de triphosphate est possible, mais lentement et avec une altération du produit comme le laisse supposer l'affaiblissement des raies du diagramme X (l'hydrolyse connue, à l'air, des phosphates de fer, se manifesterait ici par la formation d'une phase amorphe).

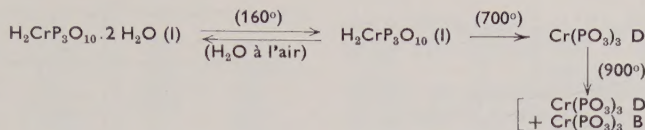
Le triphosphate recueilli après simple essorage lors de sa préparation est vraiment isomorphe de $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot \sim 4 \text{H}_2\text{O}$ III.

D) Filiation (chauffages à l'air: 150° C/h et isothermes θ , réhydratation à l'air et séchage sur P_2O_5).

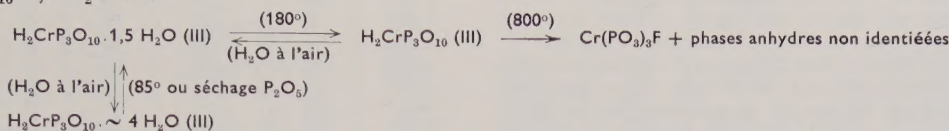
1° $CrH_2P_3O_{10}$ II.



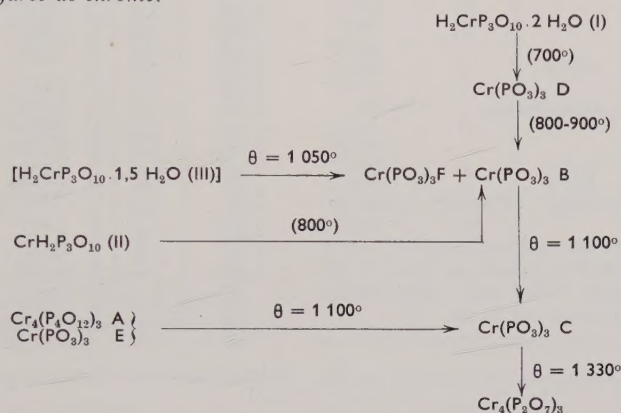
2° $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2H_2O$ I.



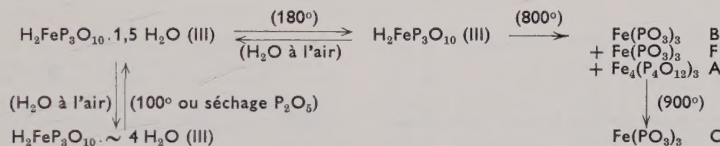
3° $H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III.



4° Phosphates condensés anhydres de chrome.



5° $H_2FeP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III.



IV. — Tableau des phosphates condensés isomorphes de M = Al, Cr, Fe caractérisés par analyses radiocristallographique et chromatographique.

Formule chimique théorique	Cation M →	Al	Cr	Fe
$M_4(P_2O_7)_3$			Δ	+
$MH_3P_3O_{10}$ II		○	Δ	○
$H_2MP_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I		○	Δ	○
$H_2MP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III			Δ	Δ
$M_4(P_4O_{12})_3$	A	+	Δ	○
$M(PO_3)_3$	B	○	Δ	○
	C	○	+	+
	D	○	Δ	○
	E	○	Δ	○

Δ = Phosphates condensés de chrome et de fer nouveaux.
 ○ = Phosphates condensés d'aluminium et de fer identifiés antérieurement au laboratoire (6).
 + = Phosphates condensés d'aluminium, de chrome et de fer décrits antérieurement par d'autres auteurs (4, 8, 9).

V. — Conclusions.

Nous avons préparé et étudié les composés nouveaux suivants:

$Cr_4(P_2O_7)_3$ diphosphate neutre
 $CrH_2P_3O_{10}$ II triphosphate acide anhydre
 $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I }
 $H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III } triphosphates acides hydratés échangeurs
 $H_2FeP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III } d'ions
 $H_2CrP_3O_{10} \cdot 4 H_2O$ III }
 $H_2FeP_3O_{10} \cdot 4 H_2O$ III }
 $H_2CrP_3O_{10}$ I tétramétaphosphate cyclique
 $Cr_4(P_4O_{12})_3$ A polyphosphates à longues chaînes.
 $Cr(PO_3)_3$ B, D, E

Tous ces composés ont pu être facilement identifiés grâce à leur isomorphisme avec des phosphates d'aluminium et de fer connus ou avec le nouveau triphosphate de fer: $H_2FeP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III.

Les molécules d'eau des triphosphates $H_2M^{III}P_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I ($M^{III} = Al, Fe, Cr$) sont de nature zéolitique; il en est probablement de même pour les composés $H_2M^{III}P_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O$ III ($M^{III} = Fe, Cr$) mais les diagrammes X des sels anhydres n'ont pu être obtenus par suite de l'hygroscopicité des triphosphates de forme III qui fixent l'humidité de l'air pour donner un hydrate à 4 H_2O , les

2,5 H₂O supplémentaires étant très faiblement liées au réseau.

La variété Cr(PO₃)₃ C ne figure pas dans la liste ci-dessus car elle a déjà été signalée; quant à la variété M^{III}(PO₃)₃ F (M^{III} = Cr, Fe) décelée par nous, il n'est pas possible de la caractériser soit comme méta-, soit comme polyphosphate.

Les composés Al₄(P₂O₇)₃ et H₂AlP₃O₁₀ 1,5 H₂O III n'ont pas encore été préparés; pour le triphosphate des essais d'ensemencement ont été infructueux.

Nous avons calculé les distances réticulaires de chacun des nouveaux phosphates et les paramètres cristallins de Cr₄(P₄O₁₂)₃ A cubique et de Cr(PO₃)₃ E hexagonal; rappelons que Fe(PO₃)₃ E n'est que pseudo-hexagonal.

L'isomorphisme est moins nettement visible avec les variétés M^{III}(PO₃)₃ D car Cr(PO₃)₃ D est mal cristallisé.

Les schémas de filiation des différents composés au cours des évolutions thermiques ont été établis. Alors que pour l'aluminium le terme ultime de la pyrolyse est le tétra-métaphosphate « A », pour le fer et le chrome on aboutit au polyphosphate « C ».

VI. — Distances réticulaires.

Les produits hygroscopiques sont mélangés avec de l'huile de vaseline.

Les intensités des raies (valeurs approximatives) sont indiquées avec les notations FFF, FF, F, mF, m, mf, f, ff, fff rangées ici par ordre décroissant. Elles sont mises entre parenthèses lorsque la raie est large ou floue.

H ₂ CrP ₃ O ₁₀ 1,5 H ₂ O III		H ₂ FeP ₃ O ₁₀ 1,5 H ₂ O III		H ₂ CrP ₃ O ₁₀ I	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
9,805	fff	9,848	fff	6,428	F
8,851	fff	8,871	ff	5,851	(m)
7,951	FFF	7,973	FFF	4,648	mF
5,714	FFF	5,744	FFF	4,388	f
5,015	f	5,034	ff	4,243	f
4,914	ff	4,9	fff	4,030	f
4,6	fff	4,634	(f)	3,719	ff
4,438	f	4,488	m	3,540	FF
4,360	m	4,386	m	3,239	(m)
4,229	mf	4,266	mf	3,051	f
3,800	ff	3,819	f	2,901	ff
3,7	fff			2,799	F
3,616	mf	3,634	m	2,518	(ff)
3,538	FFF	3,557	FF	2,484	ff
3,483	F	3,524	mF	1,819	mf
3,396	FF	3,415	FF	1,770	ff
3,296	mf	3,329	mF	1,567	ff
3,032	fff	3,044	m	1,451	(fff)
3,010	fff				
2,916	m	2,947	mF		
2,854	F	2,870	F		
2,784	mF	2,800	m		
2,723	mF	2,751	m		
2,663	mF	2,675	mF		
2,57	fff	2,576	ff		
2,56	fff				
2,495	m	2,521	mF		
2,4	ff	2,443	mf		
2,405	f	2,428	mf		
		2,4	fff		

Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃		CrH ₂ P ₃ O ₁₀ II		H ₂ CrP ₃ O ₁₀ 2 H ₂ O I	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
8,609	m	6,910	m	7,937	FF
6,044	fff	5,696	m	5,879	m
5,655	ff	5,528	m	4,935	FF
5,596	ff	5,332	m	4,599	mf
5,273	F	4,761	m	4,536	mf
5,081	mf	4,673	mF	4,225	(mf)
4,712	m	4,344	mF	4,044	(mf)
4,600	ff	4,059	f	3,932	(mf)
4,475	mf	3,713	mf	3,810	f
4,298	fff	3,671	mF	3,514	(m)
3,914	ff	3,578	f	3,358	(FFF)
3,856	ff	3,455	mf	3,160	fff
3,724	F	3,405	mF	3,103	(F)
3,714	F	3,376	m	2,943	(mf)
3,681	fff	3,363	ff	2,838	FFF
3,523	mf	3,284	mf	2,679	f
3,505	mf	3,019	f	2,532	ff
3,460	f	2,962	FF	2,499	m
3,419	f	2,910	m	2,466	ff
3,173	mF	2,847	fff	2,341	(mf)
3,107	mf	2,818	ff	2,301	fff
3,08	fff	2,807	fff	2,264	fff
3,018	mF	2,794	fff	2,231	(mf)
3,003	m	2,785	fff	2,108	(fff)
2,905	mF	2,76	fff	2,014	(ff)
2,897	mF	2,706	ff	1,968	(fff)
2,887	fff	2,663	m	1,938	(fff)
2,872	mf	2,641	ff	1,902	(mf)
2,793	mf	2,587	F	1,821	mF
2,787	mf	2,567	mf	1,810	mf

Cr ₄ (P ₄ O ₁₂) ₃ A				Cr(PO ₃) ₃ B	
d (Å)		h ² + k ² + l ²	I	d (Å)	I
Obs.	Calc.				
5,6850	5,6798	6	F	7,631	ff
4,9187	4,9187	8	m	7,086	mf
4,4003	4,3993	10	FFF	5,986	m
3,7184	3,7182	14	FF	5,566	FF
3,4782	3,4780	16	FF	5,509	FF
3,1106	3,1108	20	F	5,237	m
2,9664	2,9660	22	F	4,500	mf
2,7283	2,7284	26	F	4,103	f
2,5398	2,5400	30	mF	3,994	fff
2,4587	2,4594	32	ff	3,915	fff
2,3856	2,3859	34	F	3,865	mF
2,2565	2,2568	38	F	3,804	mF
2,1991	2,1997	40	m	3,751	fff
2,1464	2,1467	42	f	3,726	m
2,0509	2,0512	46	mf	3,537	mF
2,0078	2,0080	48	mf	3,48	fff
1,9671	1,9675	50	mf	3,435	m
1,9290	1,9293	52	f	3,261	ff
1,8930	1,8932	54	F	3,141	ff
1,8589	1,8591	56	ff	2,933	F
1,7665	1,7669	62	mf	2,914	fff
1,7121	1,7124	66	ff	2,864	mf
1,6869	1,6871	68	mf	2,837	m
1,6626	1,6628	70	mf	2,786	mf
1,6394	1,6396	72	mF	2,752	fff
1,6171	1,6173	74	F	2,741	fff
1,5753	1,5752	78	f	2,702	ff
1,537	1,5363	82	fff	2,683	m
1,5176	1,5179	84	mf	2,638	fff
1,5001	1,5002	86	m	2,623	m

Cr(PO ₃) ₃ D		Cr(PO ₃) ₃ E			
d (Å)	I	d (Å)		h k l	I
		Obs.	Calc.		
6,38	FF	9,5012	9,5410	1 0 0	fff
5,90	F	5,5116	5,5085	1 1 0	FFF
5,38	(FF)	4,7700	4,7704	2 0 0	mF
5,02	f	4,6942	4,6905	0 0 2	mF
4,61	mf	4,2000	4,2094	1 0 2	fff
4,35	f	3,6045	3,6061	2 1 0	f
3,94	F	3,5727	3,5713	1 1 2	FFF
3,66	(FF)	3,3660	3,3660	2 1 1	FFF
3,09	mf	3,3454	3,3445	2 0 2	f
3,03	fff	3,1750	3,1803	3 0 0	fff
2,95	f	2,8588	2,8589	2 1 2	mf
2,84	(f)	2,7484	2,7542	2 2 0	fff
2,69	mF	2,6409	2,6427	2 2 1	ff
2,54	fff	2,6321	2,6323	3 0 2	m
2,52	mf	2,5462	2,5468	3 1 1	F
2,42	(fff)	2,3747	2,3751	2 2 2	mF
2,31	(fff)	2,3614	2,3626	2 1 3	fff
2,27	(fff)	2,3454	2,3453	0 0 4	ff
2,17	(fff)	2,3043	2,3047	3 1 2	f
1,92	(fff)	2,1892	2,1888	3 2 0	ff
1,88	(fff)	2,1303	2,1316	3 2 1	ff
1,83	(m)	2,1258	2,1261	4 0 2	ff
1,62	fff	2,1051	2,1047	2 0 4	ff
1,60	fff	2,0815	2,0820	4 1 0	mF
		2,0323	2,0325	4 1 1	mf
		1,9833	1,9835	3 2 2	ff
		1,9658	1,9661	2 1 4	fff
		1,9018	1,9030	4 1 2	ff
		1,8869	1,8876	3 0 4	mf
		1,8028	1,8030	4 2 0	fff

Cr(PO ₃) ₃ F		Fe(PO ₃) ₃ F		Cr(PO ₃) ₃ C	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7,655	m	7,7	m	5,402	f
6,563	F	6,602	FF	5,222	mf
5,780	FFF	5,807	FFF	4,624	mf
4,705	mf	4,749	f	3,843	FFF
4,585	F	4,626	F	3,728	f
4,059	m	4,083	f	3,646	mf
3,823	FF	3,9	F	3,547	f
3,756	fff			3,503	fff
3,5	m			3,394	FFF
3,227	mf	3,262	m	3,239	m
3,120	fff			3,159	ff
3,052	mF	3,077	mF	3,044	mF
3,016	mf	3,045	f	2,986	ff
2,886	F	2,907	F	2,926	ff
2,741	mf			2,909	f
2,691	m			2,840	m
2,664	(f)			2,771	mF
2,648	f	2,663	f	2,701	mF
2,548	f			2,608	fff
2,538	f			2,584	f
2,467	ff			2,419	m
2,363	f			2,409	F
2,289	f	2,314	f	2,362	ff
2,215	m	2,232	mf	2,345	fff
2,060	f	2,077	f	2,314	fff
2,017	mf			2,312	mf
				2,261	m
				2,233	mf
				2,204	m
				2,18	fff

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. d'YVOIRE, P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, Communication au symposium international sur les hauts polymères minéraux. Nottingham (G.B.), 1961.
 (2) P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 927.
 (3) P. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET, *C.R. Acad. Sci.*, 1883, **96**, 1142.
 (4) E. THILO et I. GRUNZE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, **290**, 223.

- (5) P. RÉMY et F. d'YVOIRE, *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 2213.
 (6) F. d'YVOIRE, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1224.
 (7) P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, *Bull. Soc. chim.*, n° spécial (colloque Toulouse), 1968, p. 1838.
 (8) L. PAULING et J. SHERMAN, *Z. Krist.*, 1937 (A), **96**, 481.
 (9) P. BRASSEUR, Étude sur les phosphates ferriques anhydriques, *Thèse*, Paris, 1942.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2^e trimestre 1972.
MASSON et C^{ie} Éditeurs, Paris

Imprimé en France

**N° 348. — Étude par spectroscopie infrarouge
du triphosphate acide de chrome $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$
et des triphosphates doubles $\text{M}_2'\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot y'\text{H}_2\text{O}$ obtenus par échange d'ions,**

par Pierre RÉMY* (*), Jacques FRAISSARD** et André BOULLÉ*.

(*Laboratoire de chimie de l'École des Mines de Paris,
associé au CNRS, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, VI^e.)

(**Université de Paris VI, Laboratoire de chimie générale, 11, quai Saint-Bernard, Paris, V^e.)

(Manuscrit reçu le 21.12.71.)

Mise en évidence dans le triphosphate de chrome sous ses deux formes (I : $y = 2$, III : $y = 1,5$) :

1° de deux types au moins de molécules d'eau;

2° en plus des groupes OH^+ prévus par la formule globale (atomes H échangeables), de deux groupes OH : l'un à caractère acide, l'autre à caractère basique, pouvant provenir d'une dissociation partielle des molécules d'eau fortement liées au réseau.

Éventualité de l'existence de l'ion $(\text{H}_3\text{O})^+$.

Les triphosphates $\text{H}_2\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) ($y = 2$ et $y = 1,5$) préparés par d'YVOIRE (1) et RÉMY (2) sont des échangeurs de cations; il y a formation de sels doubles : $\text{M}_2'\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot y'\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag} \dots$) ($y' \neq y$ dans certains cas). Les résultats antérieurs relatifs au triphosphate de chrome (3) ont été complétés. Les observations faites : d'une part lors de l'ATG du sel acide sous ses deux formes (I : $y = 2$, III : $y = 1,5$) et des sels échangés; d'autre part, au cours des expériences de réhydratation des sels acides anhydres nous ont incités à entreprendre une étude par spectroscopie IR (4, 5) de la nature de l'eau dans ces composés dont la pyrolyse provoque le départ de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution.

1. — Étude des propriétés d'échange d'ion.

A. — Échange avec l'argent, le lithium et le sodium.

Nous avons montré (2) que l'échange est facile pour les métaux alcalins à l'état de chlorures; le tableau I ci-dessous donne les valeurs minimales des pH d'équilibre correspondant à un échange pratiquement total.

TABEAU I

Triphosphates ↓	Cation échangé →			
	Ag	Na	Li	K
$\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (I)	~ 1,2	2	2,6	~ 4
$\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (III)	~ 1,2	~ 3	2,6	~ 4

Ces valeurs sont déduites des tracés des courbes donnant, à l'équilibre et pour les différents cations, le taux d'échange τ en fonction du pH de la solution; dans le cas de la forme III ($y = 1,5$) du triphosphate dont on suit l'échange avec le lithium (fig. 1), la courbe présente un semi-palier pour $\tau \neq 50\%$, ce qui laisse supposer que les

2 atomes H de $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ III peuvent être différenciés; le phénomène, moins net avec la forme I ($y = 2$) (fig. 1), sera confirmé par l'examen des spectres X et IR.

Enfin, les triphosphates doubles $\text{M}_2'\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot y'\text{H}_2\text{O}$ III provenant de l'échange avec la forme III ont une hydratation différente de celle du triphosphate acide ($y' \neq 1,5$); il en est de même pour la forme I mais dans le seul cas du potassium que nous examinerons particulièrement (§ I, B).

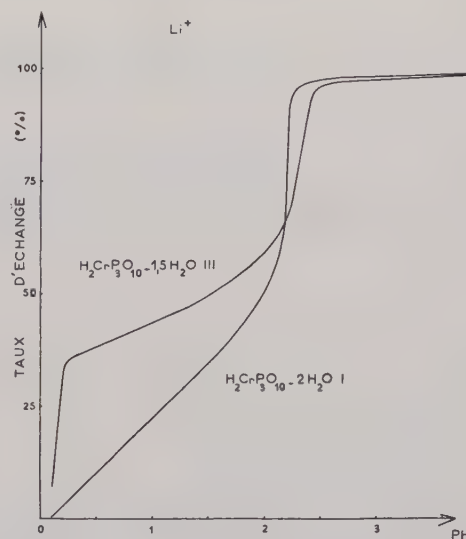


Fig. 1.

Les diagrammes X des triphosphates résultant de l'échange et de formule générale $\text{M}_x^n \text{H}_{2-x} \text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot y'\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$), $0 \leq x \leq 2$ montrent que ces composés sont cristallisés. Ceux correspondant à la forme I sont isomorphes des sels doubles obtenus précédemment à partir de $\text{H}_2\text{MP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ I avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ (6), la teneur en eau ($y' = 2$) demeurant inchangée.

L'examen des diagrammes X conduit aux remarques suivantes :

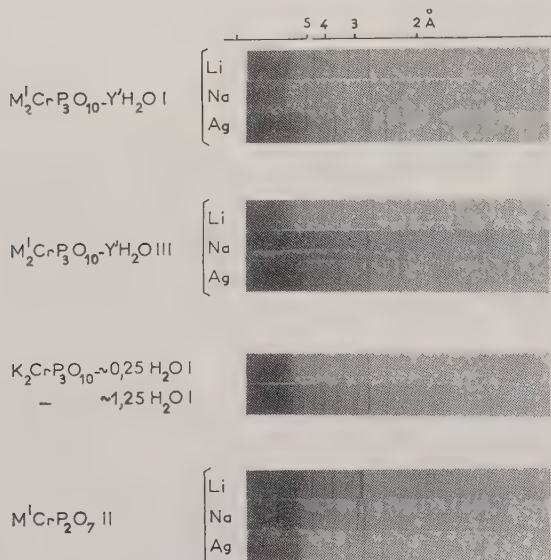
— Les triphosphates doubles provenant d'une même forme de triphosphate échangeur ont des structures de même type, les déformations du réseau s'accroissant lorsque le rayon ionique du métal échangé augmente; ainsi $\text{Li}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ I a un spectre X très voisin de celui de $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ I; il n'en est pas de même pour

(*) Dans ce mémoire et le précédent (3) sont présentés les principaux résultats de la thèse de doctorat d'État de M. Pierre RÉMY soutenue le 1^{er} juillet 1971, enregistrée au CNRS sous le n° A.O. 5969.

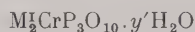
$\text{Li}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2,1 \text{ H}_2\text{O}$ III mais dans ce cas, et aussi pour $\text{M}^I = \text{Na}, \text{Ag}$, l'hydratation du produit varie lors de l'échange: $y' \neq 2$.

— Les triphosphates doubles correspondant à la forme III sont, en général, moins bien cristallisés que ceux correspondant à la forme I. Il est intéressant d'examiner ceux de composition voisine de $\text{M}_2^I\text{H}_{2-x}\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot y'\text{H}_2\text{O}$ III lorsque $x \sim 1$: d'une part, les diagrammes X pour $\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}$ sont assez voisins; d'autre part, pour $\text{M}^I = \text{Li}$ et $0,7 < x < 1,1$, les diagrammes X sont identiques, il s'agit donc de produits constituant une étape intermédiaire entre l'échangeur acide initial et le sel double neutre final et correspondant au semi-palier observé sur la courbe d'échange pour $\tau \neq 50 \%$.

DIAGRAMMES DE RAYONS X
(ÉCHANGE D'IONS)



Les courbes enregistrées lors de l'ATG de



ont un tracé qui varie avec la nature du triphosphate de départ (fig. 2 et 3); la perte de poids s'effectue:

- en 2 étapes pour la forme I;
- en 3 étapes pour la forme III,

elle se poursuit parfois jusqu'à des températures nettement plus élevées que pour le triphosphate acide initial.

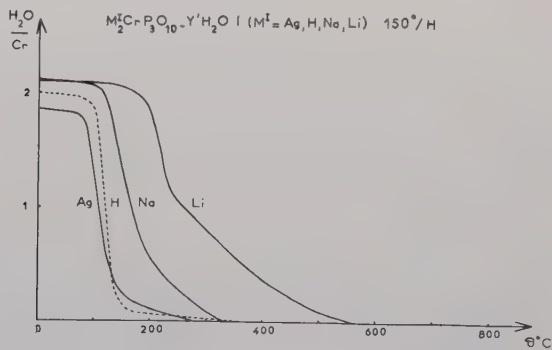


Fig. 2.

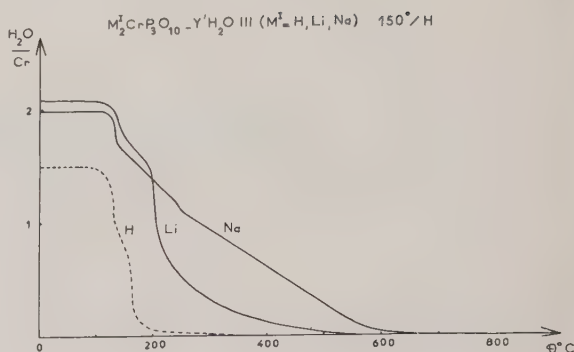
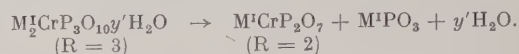


Fig. 3.

La pyrolyse peut être représentée par le schéma:



L'examen des diagrammes X des mélanges recueillis à 800 °C montre:

— que la nature des composés formés paraît indépendante au moins pour $\text{M}^I = \text{Na}, \text{Li}$ de la forme I ou III de l'échangeur;

— l'apparition de diphosphates doubles nouveaux identifiés grâce à leur isomorphisme (moins net pour Li) avec NaFeP_2O_7 , II préparé au laboratoire par pyrolyse de $\text{H}_2\text{NaFe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (7).

B. — Échange avec le potassium.

Les composés $\text{K}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot y'\text{H}_2\text{O}$ sont presque anhydres (toujours après séchage sur P_2O_5) $y' \neq 0,25$ que l'on utilise la forme I ou la forme III d'échangeur acide.

Si $\text{K}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ I est exposé à l'air, il absorbe réversiblement $\sim 1 \text{ H}_2\text{O}$ en quelques heures et sa structure est modifiée (fig. 4); cette eau est éliminée par séchage sur P_2O_5 à l'ambiante. L'observation faite antérieurement (6) sur les analogies de structures entre $\text{K}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ I et $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ I s'applique à $\text{K}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ I et $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ I. L'ion K^+ dont la dimension est voisine de celle de l'ensemble $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+)$ occuperait tout l'espace disponible dans le réseau de l'échangeur. Nous avons constaté sur la forme I que l'échange n'est pas parfaitement réversible du moins lorsque l'éluion est faite comme précédemment avec HCl N ; par contre, l'éluion est totale avec l'une des deux solutions NaCl (M) et $\text{NaCl (M)} + \text{NaOH (N)}$.

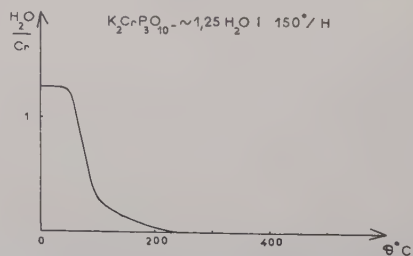


Fig. 4.

Il y a formation du triphosphate double de chrome et de sodium dont le diagramme X est identique à celui du produit résultant de l'échange direct du triphosphate acide avec des ions Na^+ ; si $\text{Na}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ I ainsi obtenu est soumis à son tour à une éluion par HCl N , il donne bien l'échangeur acide initial.

ment les vibrations de déformation (ν_d HDO), ($2\nu_d$ D₂O) et ($2\nu_t$ HDO). La bande (ν_d D₂O) est masquée par l'absorption due aux vibrations de l'ion $P_3O_{10}^{5-}$;

— 3 560 cm⁻¹, un épaulement très fin, presque résolu, d'intensité moyenne dont l'attribution sera discutée ci-après. Nous pensons qu'il s'agit de la bande 3 565 cm⁻¹ du triphosphate initial qui serait peu affectée par la deutériation. La vibration correspondante, dans la région des bandes de vibration de valence OD située théoriquement vers 2 600 cm⁻¹, serait masquée par les absorptions précédentes;

— à 2 040 et 2 120 cm⁻¹, deux bandes larges correspondant à (ν_{OD}^+). Elles montrent qu'il existe bien 2 absorptions distinctes dans la zone des OH⁺ acides du produit initial, absorptions que nous attribuons pour l'une sûrement, pour l'autre en grande partie au moins, à une différence entre les 2 hydrogènes acides du triphosphate initial, différence qui expliquerait l'inflexion de la courbe d'équilibre lors de l'échange :

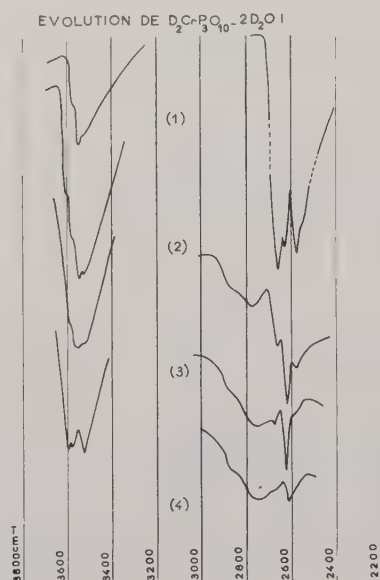


Fig. 6.

c) Évolution à l'air de l'échantillon deutérié (fig. 6 : 1, 2, 3, 4).

L'évolution du triphosphate deutérié en fonction du temps d'exposition à l'air donc du taux d'échange D → H confirme les attributions précédentes et permet d'interpréter la présence de la bande 3 560 cm⁻¹.

— Les bandes 2 040 et 2 120 cm⁻¹ (ν_{OD}^+) diminuent rapidement d'intensité et disparaissent cependant que dans le même temps apparaissent celles à 2 710 et 2 850 cm⁻¹ (ν_{OH}^+).

— Les bandes 2 665 et 2 580 cm⁻¹ intenses dues à [$\nu_{OD}(D_2O)_I$] et [$\nu_{OD}(D_2O)_{II}$] s'atténuent aussi assez rapidement et ne sont plus visibles au bout de quelques minutes, tandis qu'apparaissent la bande 3 515 cm⁻¹ [$\nu_{OH}(H_2O)_{II}$] et un épaulement vers 3 585 cm⁻¹ [$\nu_{OH}(H_2O)_I$] qui masque progressivement l'épaulement 3 560 cm⁻¹ du produit deutérié.

— Les bandes 1 660 et 1 620 cm⁻¹, ν_d H₂O, apparaissent dès que l'échantillon est mis à l'air; l'augmentation relative de leur intensité (plus rapide pour 1 660 cm⁻¹) est en accord avec l'évolution des bandes 3 585 et 3 515 cm⁻¹ et avec les forces de liaisons qui lient les molécules d'eau au réseau.

— La bande 2 620 cm⁻¹, attribuée précédemment à [$\nu_{OD}(HDO)_I$] et initialement plus faible que les bandes [$\nu_{OD}(D_2O)_I$], est encore nettement visible après 20 mn d'exposition à l'air alors que ces dernières ont disparu. Une telle différence d'évolution conduit à penser que la première citée (2 620 cm⁻¹) représente non seulement [$\nu_{OD}(HDO)_I$] mais aussi une vibration (ν_{OD}) pour laquelle l'atome D se prête beaucoup plus difficilement à l'échange. Dans cette hypothèse, l'épaulement 3 560 cm⁻¹, non encore attribué, représenterait les groupes OH homologues non deutériés, ces derniers se prêteraient également mal à l'échange isotopique; ils constitueraient un résidu important lors de l'échange H → D soit de la bande 3 565 cm⁻¹ de $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O I$, soit d'une bande masquée par cette dernière.

Tableau des vibrations de $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O I$ et de $D_2CrP_3O_{10} \cdot 2 D_2O I$ dans le domaine 3 600-1 400 cm⁻¹.

Vibrations du phosphate initial		Vibrations du phosphate deutérié	
$\nu_{OH}(H_2O)_I$	3 585 TF	ν_{OH}^-	3 560 ep fin
ν_{OH}^-	3 565 m	$\nu_{OH}(HDO)_I$	3 550 F
$\nu_{OH}(H_2O)_{II}$	3 515 TF	$\nu_{OH}(HDO)_{II}$	3 510 ep fin
$\nu_{OH}(H_2O)$	3 400 ep large f		
$\nu_{OH}(H_2O)$ ou $2\nu_d(H_2O)$	3 200 ep large f		
ν_{OH}^+	2 850 m	$2\nu_d(HDO)$	2 820 tf
ν_{OH}^+	2 710 m	$\nu_{OD}(D_2O)_I$	2 665 TF
		$\nu_{OD}(HDO)_I$ et ν_{OD}^-	2 620 F
		$\nu_{OD}(D_2O)_{II}$	2 580 TF
		$\nu_{OD}(HDO)_{II}$	2 560 ep f
		$2\nu_d(D_2O)$	2 360 tf
$2\nu_{(1150)}$	2 250 tf	$2\nu_{(1150)}$	2 250 tf
		ν_{OD}^+	2 120 m
		ν_{OD}^+	2 040 m
$\nu_d(H_2O)^+$	1 730 m		
$\nu_d(H_2O)_{II}$	1 660 m à F	$\nu_d(HDO)$	1 410 m
$\nu_d(H_2O)_I$	1 620 m à F		

2° $H_2CrP_3O_{10} \cdot 1,5 H_2O III$.

a) Échantillon initial (fig. 5 : 2).

Le spectre est analogue à celui de la forme I en ce qui concerne la position des bandes; mais les intensités peuvent être assez différentes. On observe notamment :

— à 1 620-1 640 cm⁻¹, deux maximums qui correspondent à (ν_d) de (H_2O)_I et (H_2O)_{II}; cependant, les intensités de ces 2 bandes sont plus faibles que celle à 1 740 cm⁻¹; on en conclut que la concentration en (H_3O)⁺ de la forme III est supérieure à celle de la forme I;

— à 3 515 cm⁻¹, une bande et vers 3 585 cm⁻¹, un épaulement qui correspondent aux vibrations de valence (ν_{OH}) de (H_2O)_I et (H_2O)_{II};

— vers 3 540 cm⁻¹, un léger épaulement, plus ou moins bien résolu suivant les échantillons, correspondant au maximum 3 565 cm⁻¹ de la forme I; les intensités relatives de cette bande et de celle à 1 740 cm⁻¹ croissent dans le même rapport quand on passe de la forme I à la forme III;

— à 3 220 cm⁻¹, une bande large, d'intensité moyenne ou forte suivant les préparations, que nous attribuons aux vibrations de valence (ν_{OH}) d'un troisième type de molécules d'eau (H_2O)_{III} très liées entre elles ou au réseau par liaison H. Cette vibration n'existe que sous forme d'un très faible épaulement dans le spectre de la forme I.

b) Échantillon deutérié (fig. 7 : 1).

Les attributions précédentes sont confirmées par l'examen du spectre de l'échantillon partiellement deutérié, on remarque notamment :

— à 2 640, 2 620 et 2 595 cm^{-1} , trois maximums plus ou moins bien définis qui correspondent principalement aux vibrations (ν_{OD}) des molécules (D_2O)_I, (HDO)_I et (D_2O)_{II}, cette dernière étant sans doute superposée partiellement à ν_{OD} de (HDO)_{II};

— vers 3 570, 3 550 et 3 510 cm^{-1} , trois maximums ou épaulements qui représentent respectivement les vibrations (ν_{OH}) d' OH^- basiques de (HDO)_I et de (HDO)_{II};

— vers 2 400 cm^{-1} , une bande très intense qui représente (ν_{OD}) de (D_2O)_{III} mais qu'il faut également attribuer en partie à l'absorption du fluorolube dans cette région.

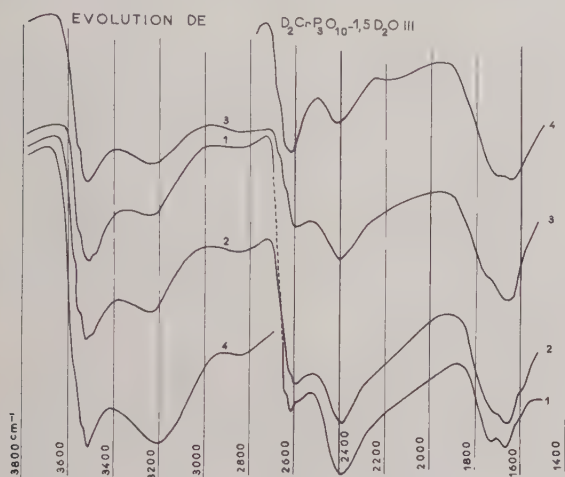


Fig. 7.

c) Évolution du spectre de l'échantillon deutérié (fig. 7 : 1, 2, 3, 4).

L'évolution à l'air du triphosphate deutérié montre que sa réhydratation se fait moins rapidement que l'échange $\text{D} \rightarrow \text{H}$ qui peut par conséquent être observé; rappelons en effet (3) que $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ III abandonné à l'air fixe l'humidité jusqu'à $\sim 4 \text{ H}_2\text{O}$ par molécule de sel. Cette évolution confirme les observations précédentes et met en évidence notamment la réapparition relativement rapide de l'absorption 2 750 cm^{-1} caractéristique des vibrations (ν_{OH}) des H acides.

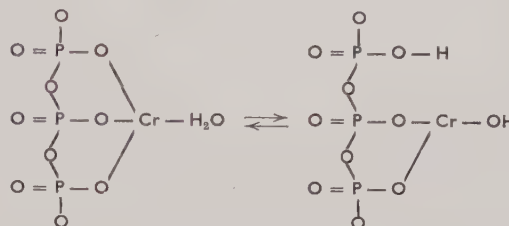
d) Évolution en fonction du taux d'hydratation (fig. 5 : 2, 3, 4).

Les spectres IR de $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (tel qu'il est obtenu après séchage sur P_2O_5), de ce même sel stocké en flacon ou réhydraté à l'air partiellement puis totalement avec formation de $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \sim 4 \text{ H}_2\text{O}$, présentent de légères différences difficiles à interpréter; l'observation la plus nette correspond à une augmentation relative de l'intensité des bandes des vibrations de valence des molécules (H_2O)_I et (H_2O)_{II} avec l'augmentation du taux d'hydratation.

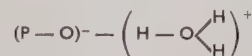
3° Conclusions.

Les triphosphates acides $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ I et $\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ III possèdent 3 sortes de molécule d'eau qui existent en proportions variables pour les forme I et III, la différence la plus importante portant sur (H_2O)_{III} observée en quantité notable seulement pou

$\text{H}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ III. Il existe, en plus, deux types de groupes OH acides dans le cas de la forme I et un seul dans le cas de la forme III. Nous avons également constaté l'existence vers 3 560 cm^{-1} d'une bande fine caractérisant une vibration OH dont l'atome H est difficilement échangeable par D. L'étude comparative des formes I et III et leur évolution en fonction de la deutériation décroissante montre qu'il semble y avoir une relation d'intensité entre cette bande 3 560 cm^{-1} et celle caractérisant les (H_3O)⁺ vers 1 740 cm^{-1} . Nous pensons que ceci doit être dû à une dissociation partielle de l'eau coordonnée à l'atome de chrome entraînant la création d'un OH^- à caractère basique et d'un H^+ lié à une molécule d'eau. Rien ne permet d'exclure que l'un des maximums vers 2 800 cm^{-1} soit dû à cet (H_3O)⁺ (forme I) ou que cet H^+ migre sur $\text{P} - \text{O}$ sous la forme



(H_3O)⁺ serait alors dû à l'association de H_2O suivant le schéma



C. — Étude des triphosphates doubles.

1° $\tau = 50 \%$ avec Li (fig. 8).

On observe tout d'abord la disparition de la bande 1 740 cm^{-1} traduisant la destruction de l'ion (H_3O)⁺ due soit à l'échange ionique $\text{H}^+ - \text{Li}^+$, soit à un recul de la dissociation de la molécule d'eau (H_2O)_{III} dont on a parlé ci-dessus.

Dans le cas de la forme I, on observe un résidu important vers 2 740 cm^{-1} qui semble montrer que tous les H^+ acides « de structure » ne sont pas échangés. Ceci paraît normal puisque l'échange ionique est partiel. Cependant, dans le cas de la forme III ($\text{LiHCrP}_3\text{O}_{10} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ III), cette même bande a totalement disparu du spectre IR. Il doit donc y avoir une évolution des H acides non échangés qu'il nous est impossible de préciser.

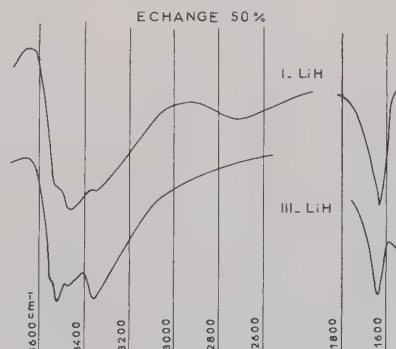


Fig. 8.

2° $\tau = 100 \%$ avec Li ou Na (fig. 9).

Aussi bien pour l'échange avec le lithium que pour l'échange avec le sodium, les spectres deviennent com-

pliqués, les bandes d'absorption, larges, présentant de nombreux maximums.

a) Li. — On observe une bande très fine à $3\,595\text{ cm}^{-1}$ (intensité très faible) pour la forme I et à $3\,590\text{ cm}^{-1}$ (intensité moyenne), pour la forme III que nous attribuons à la présence d'OH basiques dans le réseau, en petite quantité. Ces groupes OH pourraient provenir de la dissociation de $(\text{H}_2\text{O})_{\text{III}}$ type d'eau la plus liée et la plus susceptible de subir une telle dissociation; la teneur relative de $(\text{H}_2\text{O})_{\text{III}}$ dans le sel double (Cr — Li) est en effet sensiblement proportionnelle à celle que l'on observe dans les 2 formes acides I et III. A ces groupes OH doit correspondre, dans le réseau, une quantité équivalente d'ions H^+ car, d'après nos résultats d'analyse, la quantité d'ions échangés pour obtenir le sel double n'est pas supérieure à 2 H^+ par molécule de triphosphate acide. Ces ions (H^+) n'ont pu être observés; il est probable que la bande d'absorption qui leur correspond est large et de faible intensité donc peu visible.

Une réserve importante s'impose: bien que la bande $3\,590\text{ cm}^{-1}$ (spectre de $\text{Li}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2,1\text{ H}_2\text{O}$ III) possède une intensité relative qui ne varie pas, même pour des produits très bien lavés, le fait qu'elle existe dans le spectre de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut également laisser supposer que l'on est en présence d'une impureté.

b) Li et Na. — Dans le domaine $3\,550\text{--}3\,100\text{ cm}^{-1}$, on peut distinguer l'eau faiblement liée de l'eau fortement liée, sans qu'il soit cependant possible de préciser si les liaisons fortes se font entre molécules d'eau, ou entre les molécules et le réseau, par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène ou d'oxygène. Il doit exister cependant une relation entre la position des bandes d'absorption IR et l'énergie nécessaire pour éliminer l'eau correspondante du solide. Aussi avons-nous essayé d'interpréter les courbes d'ATG à partir des spectres infrarouges.

L'influence du cation échangé, signalée lors de la pyrolyse, sur les conditions de déshydratation et donc sur la nature des liaisons qui lient l'eau au réseau, se trouve confirmée: il y a concordance entre la position et l'intensité relative des bandes d'absorption d'une part et la température θ de départ de l'eau et le taux de déshydratation qui lui correspond d'autre part.

En ce qui concerne la forme I, nous avons vu (fig. 2) que les courbes d'ATG des triphosphates doubles (Cr — Li) et (Cr — Na) se déduisent l'une de l'autre par une translation de l'ordre de $\Delta\theta \sim 80^\circ$ suivant l'axe des tempé-

ratures, l'élimination de l'eau du triphosphate double de chrome et de lithium s'effectuant à température plus élevée. Cette observation se traduit sur les spectres par le fait que l'ensemble des maximums des bandes de la région $3\,550\text{--}3\,100\text{ cm}^{-1}$ se situe d'une manière globale à des fréquences plus basses pour Li que pour Na

— eau moins liée

(Na) $3\,540\text{ cm}^{-1}$ TF $\rightarrow$ (Li) $3\,480\text{ cm}^{-1}$ TF
 $3\,500\text{ »}$ ep f $3\,400\text{ »}$ ep TF

— eau plus liée

(Na) $3\,370\text{ cm}^{-1}$ TF $\rightarrow$ (Li) $3\,320\text{ cm}^{-1}$ TF
 $3\,200\text{ »}$ ep large f $3\,240\text{ »}$ TF
 $3\,140\text{ »}$ ep TF

En ce qui concerne la forme III, les courbes de déshydratation des triphosphates doubles résultant de l'échange avec le lithium et le sodium (fig. 3) sont assez voisines pour les basses températures, mais pour $\theta > \sim 200^\circ$, l'élimination de l'eau du phosphate (Cr — Na) est nettement plus difficile que pour le phosphate (Cr — Li). Parallèlement sur les spectres IR, on observe que les maximums des bandes de la région $3\,550\text{--}3\,100\text{ cm}^{-1}$ sont assez voisins dans le cas de l'eau « moins liée » mais qu'ils se situent globalement dans le cas de l'eau « plus liée » à des fréquences plus basses pour Na que pour Li

— eau moins liée

(Li) $3\,500\text{ cm}^{-1}$ ep m $\rightarrow$ (Na) $3\,520\text{ cm}^{-1}$ ep f
 $3\,460\text{ »}$ F $3\,480\text{ »}$ F
 $3\,450\text{ »}$ tf

— eau plus liée

(Li) $3\,370\text{ cm}^{-1}$ f $\rightarrow$ (Na) $3\,330\text{ cm}^{-1}$ F
 $3\,300\text{ »}$ ep F $3\,250\text{ »}$ ep f
 $3\,250\text{ »}$ F $3\,200\text{ »}$ TF

Fréquences de vibrations νOH de $\text{M}_x\text{H}_{2-x}\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O} \dots$

Formes $\rightarrow$ x $\downarrow$	I	III
$x = 0 \dots \dots \dots$	$3\,585\text{ TF}$ $3\,565\text{ m}$ $3\,515\text{ TF}$ $3\,400\text{ ep large f}$ $3\,200\text{ ep large f}$ $2\,850\text{ m}$ $2\,710\text{ m}$ $2\,250\text{ tf}$ $1\,730\text{ m}$ $1\,660\text{ m à F}$ $1\,620\text{ m à F}$	$3\,585\text{ ep f}$ $3\,540\text{ ep m}$ $3\,515\text{ TF}$ $3\,220\text{ F large}$ $2\,750\text{ m large}$ $1\,740\text{ F}$ $1\,640\text{ F}$ $1\,620\text{ F}$
$x = 1 (\text{M}^I = \text{Li}) \dots$	$3\,530\text{ ep F}$ $3\,460\text{ TF}$ $3\,410\text{ ep f}$ $3\,340\text{ F}$ $2\,740\text{ f large}$ $1\,640\text{ F}$	$3\,520\text{ F}$ $3\,480\text{ f}$ $3\,450\text{ ep f}$ $1\,640\text{ F}$
$x = 2 (\text{M}^I = \text{Li}) \dots$	$3\,595\text{ tf}$ $3\,480\text{ TF}$ $3\,400\text{ ep TF}$ $3\,320\text{ TF}$ $3\,240\text{ TF}$ $3\,140\text{ ep TF}$ $1\,640\text{ m à F}$	$3\,590\text{ m}$ $3\,500\text{ ep m}$ $3\,460\text{ F}$ $3\,370\text{ f}$ $3\,300\text{ ep F}$ $3\,250\text{ F}$ $1\,640\text{ F}$
$x = 2 (\text{M}^I = \text{Na}) \dots$	$3\,540\text{ TF}$ $3\,500\text{ ep f}$ $3\,370\text{ TF}$ $3\,200\text{ ep large f}$ $1\,600\text{ F}$	$3\,520\text{ ep f}$ $3\,480\text{ F}$ $3\,450\text{ tf}$ $3\,330\text{ F}$ $3\,250\text{ ep f}$ $3\,200\text{ TF}$ $1\,620\text{ m à F}$

Fig. 8.

3° Conclusions.

L'étude des triphosphates entièrement échangés avec Li et Na montre notamment :

— dans le cas du phosphate (Cr — Li) seulement, la présence d'une petite quantité d'OH basique dont la proportion dans le sel double est comparable à celle de l'eau très liée du triphosphate acide de départ; nous attribuons sa présence à un résidu provenant de la dissociation de $(H_2O)_{III}$;

— dans le cas des phosphates (Cr — Li) et (Cr — Na) et pour la région $3\,550\text{--}3\,100\text{ cm}^{-1}$, des bandes larges présentant de nombreux maximums. Nous proposons un début d'interprétation: l'influence globale du cation échangé $M^I = \text{Li, Na}$, se manifesterait par un déplacement général des bandes d'absorption vers les basses fréquences et celles-ci seraient d'autant plus faibles que la force qui retient l'eau dans le réseau de l'échangeur est plus grande.

Certains résultats relatifs aux triphosphates acides initiaux et aux triphosphates échangés à 50 % avec Li nous permettent d'interpréter l'allure de plusieurs courbes d'équilibre d'échange. Ainsi doit-on relier l'existence dans le spectre de $H_2CrP_3O_{10} \cdot 2 H_2O$ I de 2 bandes d'absorption dues aux hydrogènes acides à la présence d'une inflexion de la courbe d'équilibre d'échange de la forme I de triphosphate (Cr — Li).

De plus, une autre observation a été faite surtout dans le cas de la forme III échangée avec le lithium [la courbe $\tau = f(\text{pH})$ présente un semi-palier pour $\tau \neq 50\%$], observation pour laquelle nous ne pouvons donner à

l'heure actuelle d'explication: sur le spectre IR de $LiHCrP_3O_{10} \cdot y H_2O$ III, on constate la disparition des OH correspondant aux hydrogènes acides alors que l'échange n'est pas terminé.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. d'YVOIRE, P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, Communication au symposium international sur les hauts polymères minéraux, Nottingham, (G.B.), 1961.
- (2) P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, *Bull. Soc. chim.* N° spécial, 1968, p. 1838 (Colloque Toulouse 1967).
- (3) P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, *Bull. Soc. chim.*, 197, p. 2213.
- (4) J. FRAISSARD et P. RÉMY, Communication au 10^e Congrès Européen de spectroscopie moléculaire, Liège, 1969.
- (5) J. FRAISSARD, P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **269**, série B, 66.
- (6) F. d'YVOIRE, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1224.
- (7) J. P. GAMONDÉS, F. d'YVOIRE et A. L. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **269**, 1532.
- (8) L. W. DAASCH et D. C. SMITH, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 853.
- (9) L. J. BELLAMY et L. BEECHER, *J. chem. Soc.*, 1952, p. 1701.
- (10) D. E. C. CORBRIDGE et E. J. LOWE, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 493.
- (11) P. TARTE et M. Th. PAQUES-LEDENT, *Bull. Soc. chim.*, N° Spécial 1968, p. 1750 (Colloque Toulouse, 1967).
- (12) F. MOUNIER et L. WINAND, *Bull. Soc. chim.*, N° Spécial 1968, p. 1829 (Colloque Toulouse, 1967).
- (13) J. FRAISSARD et J. J. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 1967, XC, p. 162.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2^e trimestre 1972
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris

Imprimé en France

